NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri MOISSAN.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1887

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri MOISSAN.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1887

GRADES UNIVERSITAIRES.

1877. Licencié ès Sciences physiques.

1879. Pharmacien de première classe.

1880. Docteur ès Sciences physiques.

TITRES ET FONCTIONS.

1873-1879. Attaché au Laboratoire de Culture du Muséum d'Histoire naturelle.

1879-1880. Répétiteur de Physique à l'Institut agronomique.

1879-1883. Maître de conférences et chef des travaux pratiques de première année à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1883. Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1887. Professeur de Toxicologie à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES

PUBLIÉS PAR M. H. MOISSAN.

1874.

Sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par les plantes maintenues à l'obscurité (en collaboration avec M. P.-P. Dehérain). (*Annales des Sciences naturelles*, t. XIX, 5e série, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1112.)

1877.

Étude sur les oxydes de fer. Mémoire présenté à l'Académie des Sciences. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1296.)

1878.

Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 600.)

1879.

Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 180.)

Sur les volumes d'oxygène absorbé et d'acide carbonique émis dans la respiration végétale. (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. VII, p. 292, et *Annales agronomiques*, t. V, p. 56.)

Sur le fer réduit par l'hydrogène. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 176.)

Emploi industriel des écumes de défécation et de carbonatation. (*Société d'encouragement pour l'Industrie nationale*, séance du 25 juillet.)

1880.

Sur les sulfures et séléniures de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 817.)

Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1357.)

Sur la préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique (en collaboration avec M. Étard). (*Bulletin de la Société chimique de Paris.*)

Nouvelles propriétés du sesquioxyde de chrome. (*Bulletin de la Société chimique de Paris.*)

Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 199.)

1881.

Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 792.)

Sur le protobromure et le protoiodure de chrome et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1051.)

Sur le chromocyanure de potassium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 1079.)

1882.

Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 401.)

1883.

Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 96.)

1884.

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1581.)

Sur un nouveau corps gazeux, le trifluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 655.)

Sur le trifluorure d'arsenic. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 874.)

Action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 970.)

1885.

Sur le chromocyanure de potassium et sur l'acide chromocyanhydrique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IV, p. 136.)

Nouvelles préparations du trifluorure de phosphore et analyse de ce gaz. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 272.)

Sur le produit d'addition $PhFl^3Br^2$ obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1348.)

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 568.)

Sur la préparation, les propriétés et l'analyse du trifluorure de phosphore. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 433.)

Action du chlore, du brome et de l'iode sur le trifluorure de phosphore. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 468.)

Sur la préparation et les propriétés physiques du pentafluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1490.)

1886.

Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 763.)

Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1245.)

Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre. Isolement du fluor. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1543.)

Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 202.)

Nouvelles expériences sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 256.)

Sur quelques nouvelles propriétés et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 1257.)

AUTRES PUBLICATIONS.

Série du cyanogène. Thèse présentée au concours d'agrégation de l'École de Pharmacie de Paris. 1 volume de 323 pages, chez Georges Steinheil.

Le chrome et ses composés. 1 volume de 187 pages, chez Mme Vve Dunod. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy.

Les fluorures de phosphore. Conférence faite à la Société chimique. Masson; 1886.

Le manganèse et ses composés. 1 volume de 234 pages, chez Mme Vve Dunod. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri MOISSAN.

Recherches sur la respiration végétale.

Sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par les plantes maintenues à l'obscurité (en collaboration avec M. P.-P. Dehérain) (*Annales des Sciences naturelles*, t. XIX, 5e série, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1112.) — Sur les volumes d'oxygène absorbé et d'acide carbonique émis dans la respiration végétale. (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. VII, p. 292, et *Annales agronomiques*, t. V, p. 56.)

La première partie de ce travail a été publiée en collaboration avec M. P.-P. Dehérain; elle a pour titre : *Recherches sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par les plantes maintenues dans l'obscurité.* Nous avons étudié, dès le début, l'influence qu'exerce sur la respiration l'espèce à laquelle appartenaient les feuilles mises en expérience, leur état de santé, enfin la température à laquelle elles étaient soumises. Nous avons voulu ensuite non seulement déterminer le volume d'acide carbonique obtenu, mais aussi chercher le rapport qu'il présente avec l'oxygène absorbé. Enfin, nous avons tenu à comparer cette production d'acide carbonique par les végétaux à celle fournie par les animaux inférieurs d'après les expériences de Regnault et Reiset.

Voici les conclusions de ce travail :

1° Les quantités d'acide carbonique émises par les feuilles dans l'obscu-

rité sont comparables à celles que produisent les animaux inférieurs (Grenouilles, Vers à soie, Hannetons, etc.).

2° Ainsi que l'avait observé M. Garreau, la quantité d'acide carbonique émise par les feuilles augmente avec l'élévation de la température à laquelle elles sont soumises.

3° La quantité d'oxygène absorbé par les feuilles surpasse la quantité d'acide carbonique produite; la différence est surtout sensible aux basses températures, qui paraissent favoriser dans les plantes la formation de produits incomplètement oxydés, tels que les acides végétaux.

4° Les feuilles plongées dans une atmosphère dépouillée d'oxygène continuent d'y émettre de l'acide carbonique pendant plusieurs jours, aux dépens de leurs propres tissus; cette émission paraît ne cesser que lorsque toutes les cellules sont mortes. La résistance à l'asphyxie par absence d'oxygène varie singulièrement d'une espèce à l'autre.

5° Il est probable que la combustion lente qui prend naissance dans les feuilles produit la chaleur nécessaire à la formation des principes immédiats qui s'y élaborent. On remarque, en effet, que l'émission d'acide carbonique est favorisée par la chaleur obscure, qui exerce aussi une influence décisive sur la rapidité de croissance des plantes; tellement que les horticulteurs ont reconnu utile, depuis longtemps, de perdre une partie de la chaleur lumineuse que déverse le soleil, en maintenant les plantes sous des abris vitrés où se concentre au contraire la chaleur obscure.

Dans de nouvelles recherches [*Sur les volumes d'oxygène absorbé et d'acide carbonique émis dans la respiration végétale* (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. VII, p. 292, et *Annales agronomiques*, t. V, p. 56)], j'ai étendu cette étude aux pétales de différentes fleurs, à des rameaux feuillus, à des bourgeons, etc. Ce travail comporte plus de cent cinquante expériences, et nous ne pouvons que le résumer rapidement.

Ce que nous avons tenu à mettre en évidence dans ce deuxième Mémoire, c'est que l'émission de l'acide carbonique dans la respiration végétale n'est point directement liée à l'absorption de l'oxygène : en un mot, le rapport de l'acide carbonique émis à celui de l'oxygène absorbé n'est pas absolument constant. Il varie suivant un certain nombre de circonstances; il varie pour les différentes parties d'une même plante, surtout avec les saisons.

Les recherches de Lory, celles de Boehm faisaient d'ailleurs prévoir ces résultats; celles de MM. Dehérain et Maquenne sont venues les confirmer. Dans la respiration végétale, comme dans la respiration animale, il existe,

suivant les circonstances, une variation dans le rapport du volume d'oxygène consommé à celui de l'acide carbonique exhalé.

Et, revenant sur cette comparaison de la respiration chez les végétaux et chez les animaux, voici ce que nous disions :

« Il y a donc dans la respiration végétale, comme dans la respiration animale, une variation dans le rapport de l'oxygène consommé et de l'acide carbonique exhalé. Les travaux classiques de W. Edwards ont depuis longtemps démontré ce fait, déjà signalé par Lavoisier, que le volume d'oxygène absorbé par un animal est en général plus grand que le volume de l'acide carbonique exhalé. En 1821, W. Edwards constata non seulement que la proportion entre l'oxygène qui disparaît et l'acide carbonique produit est très variable, mais que ces variations sont si grandes que, tantôt la différence est nulle, tandis que d'autres fois ce dernier gaz ne représente que les deux tiers du premier. Ce savant physiologiste a démontré combien grande était l'influence de l'espèce et du régime sur ce dégagement et cette absorption de gaz.

» Mais c'est surtout si nous comparons la respiration végétale à celle des animaux à sang froid que nous rencontrons une coïncidence remarquable. Nous savons qu'une élévation de température active non seulement la production de l'acide carbonique dans les végétaux, mais encore augmente la proportion de l'acide carbonique produit par rapport à l'oxygène pris. Or, M. Milne-Edwards, faisant, dans ses belles leçons sur la Physiologie, l'analyse des travaux de Regnault et Reiset, s'exprime ainsi : « Pour les animaux à » sang froid, l'excitation produite par l'action peu prolongée de la chaleur » paraît augmenter la production relative de l'acide carbonique. Ainsi l'on » voit que dans les expériences de MM. Regnault et Reiset, faites en mars » quand la température était de 7°, la proportion de l'acide carbonique exhalé » était à celle de l'oxygène consommé par des lézards comme 73 est à 100; » tandis que dans une autre série d'expériences, faites en mai par une tem» pérature de 23°, elle s'est élevée à 75 pour 100. »

» Pour les animaux à sang chaud, le phénomène est inverse. W. Edwards a prouvé que l'action tonique du froid augmente la part affectée à la combustion du carbone dans l'emploi de l'oxygène absorbé; la respiration croît à mesure que la température s'abaisse. Ce phénomène est fatal; pour que la température de l'animal reste constante, la combustion, source de chaleur, doit croître au fur et à mesure que les déperditions de calorique augmentent. Il n'en est plus de même pour les animaux à sang froid; et c'est justement ce

qui nous permet la comparaison des deux respirations végétale et animale.

» Ainsi, non seulement les végétaux comme les animaux à sang froid fixent de l'oxygène et émettent de l'acide carbonique, non seulement le dégagement de ce dernier gaz croît dans les deux cas avec la température, mais la similitude est plus profonde encore; car la chaleur agira sur les uns et sur les autres, de façon à faire varier dans le même sens les rapports des gaz absorbés et émis. »

Et plus loin, pour bien démontrer que le dégagement de l'acide carbonique ne semblait pas dépendre de l'absorption immédiate de l'oxygène, nous écrivions ceci :

« La plante, par l'effet de la respiration, absorbe un volume déterminé d'oxygène; si elle émettait un même volume d'acide carbonique et qu'il y eût égalité entre les volumes de gaz absorbé et émis, on pourrait croire qu'on est en présence d'une simple combinaison du carbone de la plante avec l'oxygène de l'air. Mais il n'en est point ainsi. Le rapport des volumes de gaz inspiré et exhalé varie avec l'espèce, avec la température, avec l'état de vigueur de la plante. S'il y a absorption d'un excès d'oxygène, il doit se produire logiquement des phénomènes d'oxydation, une partie de l'hydrogène peut être brûlée et donner de l'eau, des acides végétaux peuvent se former.

» Si, à 30°, nous plaçons 30^{gr} de très jeunes feuilles de marronnier dans l'appareil décrit dans la première Partie de ce Mémoire; que nous fassions pendant trois heures circuler un courant d'air ayant passé dans une solution de potasse, nous obtiendrons 0^{gr},153 d'acide carbonique. Les feuilles se trouvent dans des conditions normales : elles fixent de l'oxygène; en même temps, elles émettent de l'acide carbonique. Sans toucher à notre appareil, nous faisons passer pendant trois heures, sur les mêmes feuilles et à la même température, un courant d'azote pur; nous supprimons l'action oxydante : si les deux phénomènes étaient intimement liés, nous ne devrions plus trouver que de très petites quantités d'acide carbonique provenant des méats intercellulaires. Dans cette seconde partie de l'expérience, nos tubes à potasse ont augmenté de 0^{gr},066. Le dégagement a diminué, mais il se produit encore de notables proportions d'acide carbonique.

» Et l'on ne peut pas dire que la fermentation alcoolique intracellulaire se produit, car le phénomène est tout à fait différent. Si l'on laisse, en effet, le courant d'azote continuer, on recueillera des quantités d'acide carbonique de plus en plus faibles; on arrivera ainsi jusqu'au minimum, puis la production d'alcool accompagnée du dégagement d'acide carbonique com-

mencera alors et ira toujours en croissant jusqu'à l'épuisement complet de la plante, jusqu'à la mort.

» Lorsque l'on vient à supprimer tout à coup l'oxygène qui entoure un végétal, le dégagement de l'acide carbonique ne diminue que lentement, au fur et à mesure que les réactions qui lui donnent naissance décroissent en vertu des conditions anormales dans lesquelles il se trouve placé.

» Faisons pénétrer un rameau de marronnier à fleurs rouges, muni de ses bourgeons, dans le même appareil, à la température de 34°. Pendant deux heures on laisse passer un courant d'air; nous recueillons $0^{gr},118$ de gaz carbonique; nous remplaçons l'air par un courant continu d'azote et nous obtenons $0^{gr},114$: c'est à peine si le dégagement a diminué. Cela se comprend. L'expérience a été faite le 4 mai, à ce moment, comme nous l'avons dit plus haut, où il y a recrudescence de l'énergie vitale; la respiration est notablement exaltée, la transformation de réserve se fait, les réactions continuent, bien que s'affaiblissant un peu, après le départ de l'oxygène.

» Et ces réactions, source de l'acide carbonique, vont en diminuant de plus en plus dans l'obscurité, même en présence de l'oxygène. C'est ainsi que, si nous ramenons, pendant deux heures, le courant d'air, nous n'obtenons plus que $0^{gr},109$.

» Ce dernier fait est général. Nous avons placé des feuilles de *Ficus elastica* dans notre appareil, et nous avons remarqué que, dans un courant d'air, la température restant constante, le dégagement d'acide carbonique allait toujours en diminuant. M. Borodin a démontré qu'il suffisait alors d'une insolation en présence de l'acide carbonique pour rendre au végétal son activité première pour une température donnée. On voit donc bien que, lorsque les matériaux fabriqués par les cellules sous l'influence de la lumière solaire viennent à diminuer, le dégagement d'acide carbonique diminue aussi. Ce dégagement est donc le résultat des réactions qui se passent dans l'intérieur du végétal, et non point d'une transformation immédiate de l'oxygène absorbé en acide carbonique. »

Sur les oxydes métalliques de la famille du fer.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LXXXIV, p. 1296, et t. LXXXVI, p. 600, et Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XXI, p. 199.

J'ai commencé par démontrer dans ces recherches que la poudre appelée *fer pyrophorique*, et que l'on obtient en réduisant au rouge sombre du ses-

quioxyde de fer, ne contenait que de très petites quantités de fer métallique. Si l'on a soin de préparer ce pyrophore en calcinant avec précaution l'oxalate ferreux, il reste une poudre ne renfermant pas trace de fer, ayant la composition d'un protoxyde, et qui, projetée dans l'air, fournit une gerbe de brillantes étincelles. Le composé obtenu dans ces conditions est un corps pulvérulent, d'un noir d'ivoire, ayant une telle affinité pour l'oxygène que, s'il se trouve en contact avec ce gaz, la combinaison se produit avec incandescence. Le résidu de la combustion est du sesquioxyde de fer. La température de cette réaction est assez élevée pour qu'une partie du sesquioxyde de fer soit ramenée à l'état d'oxyde magnétique, dont certaines parcelles peuvent être fondues et donner des globules analogues à ceux que l'on rencontre dans l'air ou que l'on obtient par la combustion du fer dans l'oxygène.

Si l'on met le protoxyde de fer pyrophorique bien préparé au contact d'acide nitrique, l'oxydation est telle qu'il y a encore incandescence.

Il n'est point pyrophorique dans le protoxyde ni dans le bioxyde d'azote à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe légèrement, l'incandescence se produit et il se forme du sesquioxyde de fer. Il déplace rapidement l'ammoniaque de ses combinaisons.

Pour passer à un état supérieur d'oxydation, le protoxyde de fer pyrophorique décompose l'eau, lentement à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100°. Pour mettre cette décomposition en évidence à froid, on place le pyrophore dans un petit tube à essai rempli d'eau bouillie, fermé par un bouchon traversé par un tube très court, presque capillaire, et retourné sur un verre rempli d'eau. L'hydrogène monte à la partie supérieure de l'appareil, et un volume d'eau correspondant sort par le petit tube.

On peut démontrer la décomposition de l'eau à 100° par le protoxyde de fer pyrophorique en distillant plusieurs fois un mélange d'eau et de nitrobenzine sur cet oxyde. Il se forme de l'aniline.

Ce protoxyde de fer reste pyrophorique après avoir été maintenu pendant deux heures, à froid ou à la température de 440°, dans un courant de gaz azote pur et parfaitement sec.

Cette variété de protoxyde de fer est donc différente de celle obtenue par M. Debray et du protoxyde préparé par M. Tissandier. Les propriétés plus ou moins accusées de ces composés doivent les faire regarder comme des variétés allotropiques analogues aux différents sesquioxydes de fer étudiés par Malagutti et Regnault.

Pour bien démontrer, du reste, que les propriétés de ces deux espèces de protoxyde de fer ne dépendent que de la température à laquelle elles

sont obtenues, il suffit de prendre la variété pyrophorique, celle qui peut être produite à 500°, et de la porter dans un courant d'azote bien pur à la température de fusion de l'argent, à 1000°. Dans ces conditions, ce protoxyde perd ses propriétés et prend celles de l'oxyde de M. Debray.

A la suite de ces recherches, j'ai démontré que l'on pouvait obtenir de même, et par plusieurs procédés, une variété allotropique d'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4, dont les propriétés sont différentes de celles de l'oxyde magnétique obtenu à haute température.

L'oxyde obtenu à 350° est noir, attirable à l'aimant, d'une densité de 4,86; il est très attaquable par l'acide azotique concentré et, chauffé sur la lame de platine, il donne du sesquioxyde de fer. L'oxyde magnétique obtenu à haute température par la calcination au contact de l'air du sesquioxyde de fer est noir, magnétique; il a une densité de 5 à 5,09; il est presque inattaquable par l'acide azotique concentré bouillant, et, chauffé sur la lame de platine, il ne se transforme pas en sesquioxyde : c'est l'oxyde stable aux hautes températures, c'est celui qui se rencontre dans les poussières abandonnées par les météorites dans l'atmosphère.

Nous avons établi l'existence de ces deux variétés d'oxyde de fer par de nombreuses analyses et par l'étude de leurs propriétés; de plus, nous avons pu passer de la variété pyrophorique de protoxyde de fer à la variété la moins stable d'oxyde magnétique.

Nous ne pouvons relater toutes les expériences consignées dans ce Mémoire, mais nous avons établi nettement que, si l'on réduit par l'hydrogène sec du sesquioxyde de fer, on obtient successivement, en élevant avec précaution la température, les différents oxydes du fer avant d'arriver à une réduction complète, c'est-à-dire au fer métallique.

Si le métal préparé n'a pas été porté à une température supérieure à 440°, il possède bien la propriété d'être pyrophorique. La réduction par l'oxyde de carbone a été identique; le sesquioxyde de fer Fe^2O^3 chauffé dans une atmosphère d'oxyde de carbone a commencé par perdre de l'oxygène, et il s'est formé l'oxyde magnétique Fe^3O^4; en chauffant davantage, cet oxyde s'est réduit et a donné du protoxyde FeO; enfin, par une nouvelle élévation de température, ce dernier composé s'est réduit complètement, a perdu tout son oxygène et l'on est arrivé au métal.

On voit donc qu'il y a deux moyens d'obtenir une poudre pyrophorique en réduisant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène : ou bien l'on peut pousser la réduction jusqu'à n'avoir plus que du fer métallique, mais, dans ces conditions, la température ne doit pas beaucoup dépasser 440°, et l'ex-

périence demande plusieurs heures; ou bien l'on peut s'arrêter au protoxyde de fer, et, la température étant de 600° à 700°, l'expérience se fait en dix ou quinze minutes.

Dans la préparation classique du pyrophore de Magnus, on obtient un mélange d'oxyde magnétique, de protoxyde de fer et de fer réduit. C'est à l'affinité du protoxyde de fer pour l'oxygène que le mélange doit d'être pyrophorique.

Ces études ont été étendues aux oxydes de manganèse, de chrome, de cobalt et de nickel. Elles nous ont permis de classer ces différents métaux et d'établir les résultats suivants :

1. Les métaux de la famille du fer se groupent dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

2. Lorsque l'on réduit un peroxyde par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on obtient, pour une suite de températures successives, les différents oxydes intermédiaires entre le peroxyde et le corps stable dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone à la température de la réduction.

3. Les propriétés des oxydes ainsi obtenus diffèrent, en général, de celles des oxydes préparés par les autres procédés. C'est ainsi que l'on peut préparer, par réduction, un protoxyde de manganèse pyrophorique à 140° et un protoxyde de nickel s'oxydant au contact de l'air à la température ordinaire.

4. Il existe deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique et deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

Note sur le fer réduit par l'hydrogène.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LXXXIX, p. 176.

Ces recherches m'ont amené à étudier un médicament ferrugineux assez employé : le fer réduit par l'hydrogène. Si, dans sa préparation, le courant d'hydrogène n'est pas absolument sec et rapide et si la température, bien qu'élevée, n'est pas uniforme, on obtient un mélange de fer, de protoxyde de fer et d'oxyde magnétique. C'est ce qui arrive pour la plupart des fers réduits du commerce.

Le fer réduit bien préparé a une teinte d'un gris de fer; il doit être en poudre impalpable. Celui qui n'est pas complètement réduit présente la

teinte noire de l'oxyde magnétique ou du protoxyde et laisse un résidu lorsqu'on l'attaque par les acides étendus.

Ayant analysé un certain nombre d'échantillons commerciaux, j'ai reconnu quela teneur en fer, au lieu d'être de 100 pour 100, variait entre 72 et 90 pour 100. La plupart avaient une teinte noirc; quelques-uns présentaient un ton ocreux, soit qu'ils aient été retirés encore chauds de l'appareil et qu'ils aient repris une certaine quantité d'oxygène, soit qu'on les ait laissés à l'humidité.

Presque tous les échantillons que j'ai examinés renfermaient du soufre; cinq contenaient de l'arsenic. Ces impuretés viennent certainement de l'acide sulfurique qui réagissait sur le zinc pour produire l'hydrogène. On doit toujours avoir soin, dans cette préparation, de purifier le gaz hydrogène en le faisant passer dans un tube rempli de tournure de cuivre maintenue au rouge. Je dois aussi ajouter que quelques fers réduits renferment de petites quantités de silice, de cuivre et de sels solubles dans l'eau.

Sur les amalgames de manganèse, de chrome, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LXXXVIII, p. 180.

Schœnbein a conseillé, pour faire l'amalgame de manganèse, d'agiter vivement une solution de chlorure de manganèse avec de l'amalgame de sodium; mais, en employant cette méthode, on a toujours la crainte de laisser un peu du métal alcalin dans l'amalgame, métal qui se retrouverait dans le manganèse après la distillation dans le courant d'hydrogène. J'ai donc pensé qu'il était préférable d'obtenir cet amalgame par voie électrolytique.

J'ai décomposé par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore et l'amalgame se forme. Il y a en même temps décomposition de l'eau, et l'hydrogène se dégage à la surface du mercure. Le chlore se combine à une portion de l'oxygène mis en liberté et forme de l'acide hypochloreux, qui fait passer une partie du protochlorure de manganèse à l'état de sesquichlorure. La liqueur devient marron foncé.

Pour avoir une électrode de mercure d'une grande surface, on a placé au fond d'un verre de Bohême une petite couche de mercure, dans laquelle venait plonger le pôle négatif de 3 éléments à bichromate réunis en série.

Au-dessus du mercure se trouvait la solution concentrée de protochlorure, dans laquelle trempait une lame de platine servant d'électrode positive.

J'obtenais, dans les conditions où je m'étais placé, des amalgames moins riches que ceux préparés par l'amalgame de sodium. Cela tenait, ainsi que je l'ai démontré, à ce que, en même temps que le courant de la pile décomposait le chlorure, l'amalgame formé réagissait sur les liquides au contact desquels il se trouvait, produisant par sa décomposition un courant inverse qui venait détruire le premier.

J'ai placé, par exemple, une solution de protochlorure de manganèse dans mon verre de Bohême; j'ai fait passer le courant pendant une demi-heure; un galvanomètre se trouvait dans le circuit. Au bout de ce temps, j'ai supprimé la pile en réunissant les deux fils, j'ai dépolarisé les électrodes et je les ai replacées comme précédemment. Le galvanomètre accusait alors un courant assez intense, inverse du précédent, et, comme l'intensité change et augmente au fur et à mesure que l'amalgame se concentre, il est probable qu'avec une pile donnée, regardée comme constante, on ne pourrait former qu'un amalgame à proportions déterminées.

Avec un courant provenant de 20 éléments Bunsen, j'ai obtenu des aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, qui, séparées tant bien que mal du mercure en excès qui les mouillait, renfermaient 4 pour 100 de manganèse environ.

En distillant cet amalgame dans un courant d'hydrogène bien pur, à la température d'ébullition du soufre (440°), on obtient une masse légère, très poreuse, se réduisant en poudre sous le doigt, d'une couleur gris noirâtre : c'est du manganèse pulvérulent. La propriété caractéristique de ce corps est d'être très facilement oxydable. Si l'on a soin de ne dépasser que de très peu la température d'ébullition du mercure, on peut obtenir une poudre d'un gris noir, présentant quelques parcelles qui deviennent incandescentes au contact de l'air. On obtient ainsi du manganèse pyrophorique.

J'ai préparé l'amalgame de chrome en faisant réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure de chrome sur l'amalgame de sodium. L'amalgame semble plus concentré lorsqu'on emploie l'iodure. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le produit obtenu, on maintient l'amalgame pendant une heure environ dans l'eau bouillante, en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide; moins fluide que le mercure, il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350°, dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique, se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente en se transformant en sesquioxyde de chrome vert. Si l'on a soin de n'élever la température qu'à 350° ou 355° au moment de la distillation, le métal prend feu au contact de l'air lorsqu'on le retire du tube encore un peu chaud.

Le métal ainsi obtenu est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud, en dégageant de l'hydrogène. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau. Chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome.

En résumé, le chrome obtenu par cette méthode est plus oxydable que celui préparé par M. Henri Sainte-Claire Deville. Ce savant, en réduisant l'oxyde de chrome par le charbon, a obtenu un métal « attaqué très facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique, à peine par l'acide sulfurique dilué et pas du tout par l'acide azotique, soit faible, soit concentré ».

J'ai obtenu de même, par voie électrolytique, les amalgames de nickel et de cobalt. Ces corps, d'un aspect pâteux, sont peu stables; ils s'oxydent assez rapidement au contact de l'eau, et l'on peut remarquer alors, pour l'amalgame de cobalt, par exemple, que les parties qui se trouvent au fond du tube en contact du verre mouillé, mais séparées de l'air atmosphérique, donnent de l'hydrate de protoxyde de cobalt, tandis que les parties touchant l'eau aérée se recouvrent d'un oxyde supérieur noir. M. Regnault a démontré que ces corps se forment avec absorption de chaleur : ils rentrent donc dans la classe des corps endothermiques de M. Berthelot.

Étude du sesquioxyde de chrome.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XC, p. 817 et 1357.

On sait que le sesquioxyde de chrome est stable dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone aux plus hautes températures que

nous puissions produire. Il est donc impossible de préparer les différents composés oxygénés de ce métal par la réduction de l'oxyde Cr^2O^3; mais, si l'on considère ce sesquioxyde Cr^2O^3, on trouve pour ce composé, suivant la température à laquelle il a été obtenu, des différences bien plus profondes que celles que nous avons rencontrées pour les diverses variétés d'oxyde de fer.

Lorsque l'on maintient l'hydrate de sesquioxyde de chrome vers le rouge sombre dans un courant de gaz inerte sec, azote ou acide carbonique, il perd son eau d'hydratation et l'on obtient du sesquioxyde de chrome anhydre. Si l'on chauffe davantage ce sesquioxyde, on sait qu'il devient tout à coup incandescent et qu'à partir de ce moment il est plus difficilement attaquable par les acides.

En plaçant du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un tube de verre maintenu à la température constante de 440° et traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, de chlore sec, de vapeurs de brome ou d'oxygène, on n'observe, après plusieurs heures d'expérience, aucune variation dans l'état de la poudre employée. La composition et l'aspect du sesquioxyde n'ont en rien changé.

Vient-on à répéter la même expérience sur le sesquioxyde de chrome non calciné, le résultat est tout différent. Avec l'hydrogène sulfuré, on obtient un sulfure de formule Cr^2S^3, et cette recherche m'a amené à étudier en même temps le protosulfure de fer, le proto et le sesquiséléniure de chrome.

Le sesquioxyde de chrome non calciné chauffé à 440° dans un courant d'oxygène sec ou saturé de vapeur d'eau fournit une poudre grise, de poids constant, dont la composition rappelle celle du bioxyde CrO^2.

Cette matière est d'un gris foncé; par la calcination, elle dégage de l'oxygène et reproduit le sesquioxyde Cr^2O^3. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, elle dégage du chlore. Ce caractère la rapproche bien du bioxyde de manganèse MnO^2. Chauffée à l'abri de l'air, avec de la potasse caustique, elle donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de chrome.

Si nous faisons passer à 440° un courant de chlore parfaitement sec sur du sesquioxyde de chrome anhydre, mais non calciné, l'oxyde est attaqué; le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure de chrome. La transformation n'est complète que si l'on enlève par des lavages à l'eau additionnée de protochlorure le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440° un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8° ou 10°, des vapeurs d'acide chlorochromique se produisent avec abondance. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20°, on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure CrO^2Cl, bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

Lorsque l'on fait agir ce même courant de chlore saturé d'eau à 10° sur du sesquichlorure de chrome maintenu à 440°, il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 10°, passant sur du sesquichlorure de chrome à 440°, ne produit pas de vapeurs rouges.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde de chrome anhydre qui n'a pas subi le phénomène d'incandescence, qui le rend difficilement attaquable par les acides, se transforme en sesquichlorure de chrome; mais, s'il se trouve alors à 440°, soit dans le courant de chlore, soit dans l'oxyde, une certaine quantité d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique ([1])

$$Cr^2O^3 + nCl = Cr^2Cl^3 + 3O + (n-3)Cl,$$
$$Cr^2Cl^3 + 4HO + nCl = 2CrO^2Cl + 4HCl + (n-3)Cl.$$

L'oxygène nécessaire à la formation de l'acide chlorochromique provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440°. Chaque fois qu'à cette température l'oxygène et le sesquichlorure de chrome se trouveront en présence, l'oxychlorure CrO^2Cl tendra à se former. On obtient en effet des vapeurs rouges en faisant passer, à la température d'ébullition du soufre, un courant d'oxygène sec sur du sesquichlorure Cr^2Cl^3.

Si l'on arrête l'action du chlore humide sur le sesquioxyde de chrome non calciné au moment où se dégagent d'abondantes vapeurs rouges, et que l'on ait soin de chasser l'excès de chlore par un courant longtemps maintenu d'acide carbonique pur et sec, on obtient, en place du sesquioxyde, une poudre brune dont la composition se rapproche des oxychlorures de

---

([1]) La vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyde de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé.

Moberg. Ce corps est un produit intermédiaire moins oxydé que l'acide chlorochromique et décomposable par l'eau.

Cette formation d'acide chlorochromique semble assez curieuse, puisque, à cette température de 440°, la réaction est inverse de ce qu'elle serait au rouge vif. On sait, en effet, que si l'on fait passer dans un tube de porcelaine fortement chauffé des vapeurs d'acide chlorochromique, ce dernier corps, par sa décomposition, fournit du chlore et du sesquioxyde de chrome cristallisé.

Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XCII, p. 792 et 1051; Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XXV, p. 401.

Tandis que les combinaisons produites par les deux oxydes de chrome Cr^2O^3 et CrO^3 ont été l'objet de nombreux travaux, l'étude des composés formés par le protoxyde CrO a été plus négligée. La difficulté de préparation de ces combinaisons salines, qui, au contact de l'air, se transforment bien plus rapidement que les sels ferreux en sels de sesquioxyde, a été cause, sans doute, du petit nombre de recherches entreprises sur ce sujet. J'ai pensé qu'il était intéressant de reprendre cette étude pour reconnaître si, par l'ensemble de ses propriétés et de ses combinaisons, le chrome mérite d'être placé en tête du groupe des métaux de la famille du fer.

J'ai commencé par indiquer un nouveau procédé de préparation du protochlorure de chrome anhydre que l'on peut obtenir avec facilité en chauffant un mélange de sesquichlorure de chrome et de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai préparé ensuite, en me servant de la méthode indiquée par M. Debray (réduction d'une solution acide de sesquichlorure par le zinc), un chlorure hydraté répondant à la formule CrCl, 6HO.

Après avoir étudié le protobromure et le protoiodure, j'ai obtenu, le premier, le sulfate de protoxyde de chrome, sel bleu bien cristallisé, doué de propriétés réductrices très énergiques. Ce composé a pu être préparé avec des quantités variables d'eau de cristallisation, et l'analyse des différents échantillons nous a fourni les deux formules

$$CrO, SO^3, 7HO \quad \text{et} \quad CrO, SO^3, HO.$$

Après l'analyse du carbonate, du phosphate, de l'acétate, j'ai pu obtenir aussi l'oxalate répondant à la formule $C^4Cr^2O^8, H^2O^2$.

C'est une poudre jaune parfaitement cristallisée dont la couleur se rapproche beaucoup de celle de l'oxalate ferreux. Sa densité est de 2,468. C'est le plus stable des sels de protoxyde de chrome obtenus jusqu'ici. On peut facilement, lorsque la température n'est pas supérieure à 6° ou 8°, laver ce sel en présence de l'air. Lorsqu'il est sec, il se conserve très bien, même dans des vases ouverts abandonnés dans le laboratoire. Il présente donc, sous ce rapport, une grande analogie avec l'oxalate de protoxyde de fer.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne une poudre noire de sulfure de chrome. Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure de chrome. Dans un courant d'hydrogène à 440°, il se décompose en laissant cette variété de sesquioxyde de chrome, facilement attaquable par le chlore et l'hydrogène sulfuré, que j'ai étudiée précédemment. Il en est de même si on le chauffe dans un tube fermé. Il existe donc ici une différence notable entre l'oxalate chromeux et l'oxalate ferreux. Ce dernier, en effet, peut, ainsi que le protoxalate d'uranium, fournir par sa calcination un protoxyde pyrophorique. Le même fait ne se présente pas pour l'oxalate de protoxyde de chrome. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque l'on sait, d'après M. Debray, qu'un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone agit de façon très différente sur les divers métaux. Dans un semblable milieu, vers 1000°, le fer fournira un protoxyde, le molybdène et le tungstène des bioxydes, et le chrome un sesquioxyde.

En résumé, le chrome fournit de nombreux sels de protoxyde : chlorure, bromure, iodure, sulfate, sulfates doubles, carbonate, phosphate, acétate, oxalate, succinate, etc. Lorsque ces sels sont anhydres, ils sont blancs; hydratés, ils sont toujours colorés. En général, leurs solutions sont bleues; elles fournissent une réaction acide, et ont une saveur styptique. Ce sont des réducteurs énergiques. L'ensemble de leurs propriétés les rapproche nettement des sels ferreux, et de la comparaison des chlorures et des oxydes fournis par le chrome et par le fer découle la preuve que ces deux métaux présentent les plus grandes analogies et que, par suite, il convient de placer le chrome à la tête du groupe naturel : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

Sur le chromocyanure de potassium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XCIII, p. 1079, et Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. IV, p. 136.

A la suite des recherches sur les sels de protoxyde de chrome, nous avons été amené à reprendre l'étude des composés analogues aux ferrocyanures formés par le chrome, le cyanogène et les différents métaux.

Le chromocyanure de potassium que j'ai préparé par différents procédés se présente en beaux cristaux maclés, de couleur jaune clair, qui peuvent atteindre parfois plusieurs centimètres de longueur. Il est très soluble dans l'eau; 10^{cc} d'eau à 20° en dissolvent $3^{gr},233$. Sa solubilité augmente avec la température. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Le chromocyanure de potassium est complètement insoluble dans l'alcool à 94°, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et la benzine.

Sa densité est de 1,71. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Sa solution saturée, examinée au spectroscope sur une épaisseur de $0^{m},15$, présente une absorption totale du violet, une absorption plus faible du bleu et trois bandes bien visibles dans le vert.

Ce sel est anhydre; placé dans le vide sec, il ne change pas d'aspect. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Nous avons pu en conserver plus d'une année dans des vases ouverts, abandonnés dans le laboratoire, sans qu'aucune transformation se soit manifestée.

Sa solution aqueuse a une saveur complètement analogue à celle du ferrocyanure de potassium. Elle présente toujours une faible réaction alcaline, même lorsqu'elle est récente et préparée avec un sel pur. Portée à l'ébullition, elle prend une légère odeur d'acide cyanhydrique et fournit un faible dépôt de sesquioxyde de chrome.

Le cyanogène, qui dans ce composé fournit si facilement de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide sulfurique étendu, n'agit pas sur l'organisme.

Pour étudier cette action physiologique, nous avons choisi du chromocyanure de potassium parfaitement cristallisé, qui a été dissous dans l'eau et précipité ensuite par l'alcool. Le dépôt cristallin recueilli sur un filtre a été lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché sur l'acide sulfurique à la température du laboratoire.

On a injecté à un cobaye adulte, au moyen d'une seringue de Pravaz et par deux piqûres simultanées, l'une au pli de l'aine et l'autre à l'aisselle,

$0^{gr},750$ de sel en solution; ce poids représentait environ un gramme de matière par kilogramme d'animal. L'injection a été faite à $2^h 30^m$; à 4^h, l'urine du cobaye a été recueillie, et elle a fourni tous les caractères du chromocyanure de potassium. Après cette expérience, l'animal se portait très bien et ne présentait aucun trouble.

On voit donc que le chromocyanure passe rapidement dans la circulation, qu'il est en partie éliminé par les urines et qu'il est complètement inoffensif.

Ce caractère rapproche donc complètement les chromo et les ferrocyanures. Nous n'avons pas à insister ici sur les détails des analyses de ce composé, qui nous ont présenté certaines difficultés.

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. V, p. 568.

L'acide chromique cristallisé que l'on trouve dans le commerce est préparé, le plus souvent, en décomposant le bichromate de potasse par l'acide sulfurique. Le produit que l'on obtient dans ces conditions est loin d'être pur. Il renferme une notable quantité d'acide sulfurique.

On peut purifier cet acide chromique par un procédé rapide, qui nous a permis bien souvent d'obtenir, en quelques instants, une centaine de grammes d'acide chromique à peu près pur.

L'acide chromique est placé dans une capsule de platine et porté lentement à une température voisine de son point de fusion, 170°. Il est facile de le maintenir liquide à cette température; et, en ayant bien soin de ne pas chauffer davantage, on peut, en versant lentement le tout sur une plaque de porcelaine, séparer l'acide sulfurique qui, étant beaucoup plus liquide, tombe le premier.

Lorsque l'acide chromique est fondu, on peut encore le couler dans des tubes de verre et obtenir ainsi des cylindres allongés. Ces crayons d'acide chromique se présentent sous une forme commode pour les cautérisations; mais l'énergie avec laquelle ils attirent l'humidité ne permet pas de les conserver.

L'acide chromique, ainsi purifié, ne renferme plus qu'une très petite quantité d'acide sulfurique. Il est d'une belle couleur rouge, présente une cassure cristalline, est très hygroscopique et se dissout entièrement dans

l'eau. Le dosage du chrome dans ce composé conduit à la formule CrO^3.

Cet acide chromique anhydre nous a permis d'obtenir l'acide chromique hydraté CrO^3HO qui n'avait pas encore été préparé.

L'acide chromique anhydre nous a fourni, en présence de l'acide chlorhydrique gazeux, une réaction assez curieuse. Aussitôt que l'acide chromique à la température ordinaire est en présence du gaz acide chlorhydrique, ce dernier est absorbé et il se produit d'abondantes fumées rouges, se condensant en un liquide bouillant à 108°, qui est l'acide chlorochromique CrO^2Cl ou dichlorhydrine chromique. La réaction se fait à froid. Une légère chaleur en augmente rapidement l'intensité, et des gouttelettes d'oxychlorure ruissellent abondamment sur les parois du tube dans lequel se fait l'expérience

$$CrO^3 + HCl = CrO^2Cl + HO.$$

La quantité d'eau mise en liberté réagit sur une portion de l'acide chlorochromique, et l'on trouve à la fin de l'expérience, à la place de l'acide chromique, une matière d'apparence huileuse, entièrement soluble dans l'eau, qui a déjà été signalée par Dumas dans ses recherches sur l'oxychlorure de chrome et qui n'a pas été analysée.

Les chromates alcalins, les chromates de baryte, de plomb et d'argent, maintenus dans l'acide chlorhydrique gazeux, produisent un dégagement d'acide chlorochromique. Cette réaction est donc générale et permet de caractériser l'acide chromique libre ou combiné.

Enfin, j'ai étudié dans ce Mémoire l'action de l'acide chromique sur quelques corps simples, métaux et métalloïdes.

Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XCVII, p. 96.

En 1847, Barreswil démontra que, si l'on mélange des solutions étendues d'acide chromique et d'eau oxygénée, on voit apparaître une coloration bleue qui se détruit rapidement au sein du liquide qui l'a produite. L'éther agité avec ce liquide au moment de la réaction prend une teinte bleue. Barreswil ne put obtenir de combinaison définie de ce nouveau composé; mais, d'après le volume d'oxygène dégagé par le liquide bleu, mélangé d'un excès d'eau oxygénée, il fut amené à lui donner la formule Cr^2O^7 et à le considérer comme de l'acide perchromique.

On sait que cette coloration bleue constitue une réaction d'une extrême sensibilité, soit pour reconnaître des traces de chrome à l'état d'acide chromique, soit, comme l'a conseillé Schœnhein, pour déceler une très petite quantité d'eau oxygénée.

J'ai été amené à reprendre l'étude de ce composé et j'ai pu l'isoler, à — 20°, sous forme d'un corps huileux de couleur indigo, facilement décomposable par une faible élévation de température. L'instabilité de cette substance ne permettant pas de la manier avec facilité, j'ai eu recours à sa solution éthérée pour en établir la composition. Après avoir démontré que le volume d'oxygène qu'elle renferme est beaucoup trop grand pour correspondre à la formule Cr^2O^7, j'ai préparé de l'eau oxygénée pure; je l'ai mise à la température de 0° en présence d'une solution aqueuse d'acide chromique pur : il s'est produit une coloration d'un bleu intense. Il ne pouvait dans ce cas, d'après les analyses faites précédemment, que se former deux composés : ou un acide de formule CrO^4 (analogue à l'acide osmique et à l'acide hyperruthénique), ou une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée. Si l'on admet cette dernière hypothèse, les chiffres obtenus à l'analyse concordent avec la formule CrO^3, HO^2.

Les propriétés de ce composé bleu rappellent, en effet, plutôt une combinaison ayant l'instabilité de l'eau oxygénée que celle d'un oxyde acide.

Cette solution éthérée bleue, mise en présence d'acide phosphorique et en général de tous les corps avides d'eau, se décompose avec dégagement d'oxygène. Les acides et les bases la détruisent immédiatement. Le bioxyde de plomb donne naissance, dans la solution éthérée, à un dégagement rapide d'oxygène. Il en est de même du charbon et du bioxyde de manganèse. Le minium et l'oxyde de mercure la décomposent aussi, mais moins rapidement que les corps précédents. Le sodium la détruit aussitôt, avec formation d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène. Cette solution blanchit la peau à la façon de l'eau oxygénée.

Tous ces caractères semblent donc nous démontrer que la combinaison bleue soluble dans l'éther, obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée, est une combinaison de cet acide avec l'eau oxygénée; combinaison ayant pour formule CrO^3, HO^2.

J'ai pu mettre en évidence, d'ailleurs, la présence de l'hydrogène dans ce composé, en le mettant en contact de l'amalgame de sodium.

Ces recherches démontrent donc que le corps regardé jusqu'ici comme étant l'acide perchromique est une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée, combinaison analogue à celles qu'a déjà obtenues M. Berthelot.

Étude des composés du fluor et des métalloïdes.

Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres composés similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes. Il me semblait que l'on obtiendrait plutôt du chlore, en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin. Enfin, le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Fremy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

Telles sont les considérations générales qui nous ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.

Je me suis adressé tout d'abord au fluorure de silicium, et j'ai été frappé dès ces premières recherches de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production.

J'estimais donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que, si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé. Et chaque fois que, dans ces longues recherches, j'espérais avoir mis du fluor en liberté, je ne manquais pas d'essayer cette réaction; on verra plus loin qu'elle m'a parfaitement réussi.

Trifluorure de phosphore.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XCIX, p. 655, 970; t. C, p. 272, et Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. VI, p. 433 et 468.

Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, j'ai entrepris des recherches sur les composés du fluor et du phosphore. Ces corps

avaient été peu étudiés depuis Humphry Davy, qui regardait le fluorure de phosphore comme un corps liquide. Cependant Thorpe avait indiqué un procédé de préparation du pentafluorure de phosphore, qui d'après lui était gazeux.

J'ai découvert et étudié d'une façon aussi complète que possible le trifluorure de phosphore, en apportant tous mes soins à approfondir l'action de l'étincelle d'induction et des différentes réactions qui pouvaient faire espérer un dédoublement.

Ce nouveau corps gazeux peut s'obtenir :

1° En chauffant au rouge sombre un mélange absolument sec de fluorure de plomb exempt de silice et de phosphure de cuivre riche en phosphore;

2° En chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphore rouge;

3° Par l'action du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore.

Ce gaz, d'une odeur piquante, est insoluble dans le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. Il peut être liquéfié sous une pression de 40^{atm} à la température de $-10°$. Sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de Chancel, est de 3,022. La densité théorique du trifluorure de phosphore serait 3,0775.

Sous l'action de l'étincelle d'induction, éclatant entre des fils de platine, le trifluorure de phosphore, desséché avec le plus grand soin, se dédouble partiellement en phosphore et fluor, et ce dernier corps se combine à l'excès de trifluorure pour fournir du pentafluorure de phosphore

$$5PhFl^3 = 3PhFl^5 + 2Ph.$$

Le trifluorure de phosphore est un gaz incombustible en présence de l'air; mais, additionné d'un demi-volume d'oxygène, il détone en présence de l'étincelle électrique en fournissant un nouveau gaz, l'oxyfluorure de phosphore

$$PhFl^3 + O^2 = PhFl^3O^2.$$

Un semblable mélange s'enflamme au contact de la flamme du chalumeau à oxygène et brûle sans détonation. La flamme du gaz d'éclairage n'est pas assez élevée pour en déterminer l'incandescence.

Lorsque le trifluorure de phosphore est pur, il ne fume pas à l'air. En présence de l'eau, il se décompose lentement et fournit un composé fluophosphoreux, réduisant la solution chaude d'acide sulfureux et donnant de

l'hydrogène phosphoré dans l'appareil de Marsh. En présence de la vapeur d'eau à 100°, la décomposition du fluorure phosphoreux est plus active. Elle exige encore cependant plusieurs minutes.

Le trifluorure de phosphore est rapidement absorbé, avec élévation de température, par une solution de potasse ou de soude. L'absorption est plus lente en présence de l'eau de baryte ou d'une solution de carbonate de potasse.

Le gaz fluorure phosphoreux se décompose immédiatement en présence des solutions d'acide chromique ou de permanganate de potasse. Il est absorbé par l'alcool absolu, avec élévation de température, sans que le liquide porté à l'ébullition puisse régénérer le gaz.

Le brome, maintenu à $-20°$, se sature de trifluorure de phosphore et fournit un produit d'addition, liquide, de couleur ambrée, répondant à la formule $PhFl^3Br^2$.

En présence du bore amorphe, ou du silicium cristallisé porté au rouge sombre, il fournit du fluorure de bore ou du fluorure de silicium.

Le sodium fondu absorbe rapidement le gaz trifluorure de phosphore. L'éprouvette s'emplit de mercure. Le cuivre maintenu au rouge sombre le décompose plus lentement.

Le gaz ammoniac se combine au fluorure phosphoreux sec, à froid, en fournissant une matière laineuse, blanche, très légère, qui disparaît au contact de l'eau.

Chauffé en présence du verre, le fluorure phosphoreux se décompose entièrement, fournit du phosphore et du fluorure de silicium

$$4PhFl^3 + 6Si = 3Si^2Fl^4 + 4Ph.$$

D'après l'ensemble de ses propriétés, le dosage du fluor et du phosphore, d'après sa densité, sa combinaison oxygénée et l'analyse du dérivé bromé, nous avons été conduit à regarder ce nouveau gaz comme étant le trifluorure de phosphore de formule $PhFl^3$.

Dans un second Mémoire, nous avons étudié tout particulièrement l'action du brome sur ce trifluorure de phosphore, et nous avons analysé avec soin le produit d'addition $PhFl^3Br^2$.

Pentafluorure de phosphore.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CI, p. 1490, et t. CIII, p. 1257.

Le pentafluorure de phosphore a été découvert par M. Thorpe, qui a préparé ce gaz en faisant réagir le trifluorure d'arsenic sur le pentachlorure de phosphore. J'ai pu obtenir le même composé en saturant du brome, à — 10°, de gaz trifluorure de phosphore et en laissant le produit d'addition ainsi formé se décomposer à la température du laboratoire.

Le trifluorure de phosphore se combine facilement au brome pour donner le composé $PhFl^3Br^2$, composé qui se dédouble à la température ordinaire en pentafluorure et pentabromure de phosphore. Les deux phases de la réaction sont représentées par les équations suivantes, vérifiées expérimentalement :

$$PhFl^3 + Br^2 = PhFl^3Br^2,$$
$$5PhFl^3Br^2 = 3PhFl^5 + 2PhBr^5.$$

Le bromure de phosphore étant un corps solide reste dans le tube où la réaction se produit. Il est facile de recueillir le pentafluorure de phosphore sur la cuve à mercure.

Après avoir obtenu la liquéfaction et la solidification du pentafluorure de phosphore, après avoir déterminé sa densité et quelques propriétés chimiques nouvelles, nous avons étudié tout spécialement l'action de fortes étincelles d'induction sur ce corps gazeux. Au contact de la température très élevée produite par l'étincelle d'induction, le pentafluorure de phosphore s'est dédoublé en trifluorure et fluor. Ce dernier corps, produit en faible quantité, a de suite attaqué le mercure et le verre; il s'est formé du fluorure de silicium et le volume a diminué. L'éprouvette dans laquelle l'expérience a été faite, lavée avec de l'eau distillée, a donné une solution de fluorures et de phosphates alcalins.

En résumé, le pentafluorure de phosphore ne présente pas le facile dédoublement du pentachlorure, qui a permis à M. Cahours d'employer avec succès ce composé à la chloruration des corps organiques. Il est beaucoup plus stable et ne se dédouble que sous l'action de très fortes étincelles d'induction. L'expérience qui se fait dans des vases de verre, en présence de mercure, ne peut pas servir à isoler le fluor; car, dans ces conditions, il se produit immédiatement du fluorure de silicium et du fluorure de mercure.

Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CII, p. 1245.

Après avoir indiqué la préparation de ce nouveau gaz et les conditions de sa formation dans un mélange de trifluorure de phosphore et d'oxygène, voici ce que nous avons donné touchant ses propriétés.

L'oxyfluorure de phosphore est un gaz incolore, possédant une odeur piquante, absorbable par l'eau, qui le décompose avec dégagement de chaleur. Il fournit, en présence de l'eau, des fumées blanches moins abondantes que celles données par le pentafluorure. Le verre n'est pas attaqué par l'oxyfluorure de phosphore desséché avec soin.

Sa liquéfaction se fait plus facilement que celle des fluorures de phosphore. Tandis que le trifluorure se liquéfie sous une pression de 40^{atm} à $-10°$, et le pentafluorure à 23^{atm} à $+16°$, il suffit d'une pression de 15^{atm} à la température de $16°$ pour amener l'oxyfluorure à l'état liquide. Malgré tous les soins pris pour dessécher complètement le tube et le mercure de l'appareil de M. Cailletet, il s'est toujours produit, dans la liquéfaction de l'oxyfluorure, une légère attaque du verre et du mercure. Lorsque l'on a obtenu l'oxyfluorure de phosphore liquide, il suffit de le comprimer à 50^{atm}, puis de le détendre brusquement pour avoir une neige blanche d'oxyfluorure solide. A la pression ordinaire, l'oxyfluorure de phosphore est liquide à une température de $-50°$, que l'on obtient facilement par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle.

La densité théorique de l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$ est de 3,63; celle trouvée par l'expérience oscille entre 3,68 et 3,75. La difficulté de préparation de ce gaz nous a forcé d'opérer sur de petites quantités, et l'affinité de l'oxyfluorure pour l'humidité augmente la délicatesse de ces déterminations.

L'oxyfluorure de phosphore est absorbé immédiatement par l'alcool anhydre, par une solution d'acide chromique ou par une solution alcaline. Chauffé dans une cloche courbe en verre, ce gaz ne se décompose pas aussi facilement que le trifluorure; il ne se produit pas de dépôt de phosphore, et même après une heure de chauffe la décomposition n'est pas complète.

Remarquons, en terminant, que l'existence de l'oxyfluorure de phosphore rend impossible l'expérience indiquée par Davy, qui pensait isoler le fluor en brûlant le fluorure de phosphore dans une atmosphère d'oxygène con-

tenue dans un vase de fluorine. C'est, d'ailleurs, une curieuse propriété du fluor de tendre toujours à former des produits d'addition ternaires ou quaternaires, propriété qui, pensons-nous, a paralysé jusqu'ici tous les essais tentés pour isoler ce métalloïde.

Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CII; p. 763.

On savait, depuis les recherches de M. Fremy, que le fluorure de platine produit dans l'électrolyse des fluorures alcalins se décomposait sous l'influence d'une température élevée. Ayant constaté que les fluorures de phosphore sont facilement absorbés à chaud par la mousse de platine, avec production finale de phosphure de platine, nous avions pensé que ce procédé de préparation du fluorure de platine permettrait d'isoler le fluor. En chauffant peu d'abord, l'absorption du fluorure de phosphore, par exemple, donnerait un mélange de phosphure et de fluorure de platine, et, la quantité de ce dernier étant assez grande, une élévation de température pourrait en dégager le fluor. Ces expériences et d'autres analogues ont été tentées dans les conditions les plus propres à en assurer le succès; elles ont fourni des résultats intéressants, mais qui n'avaient pas une netteté suffisante pour résoudre la question de l'isolement du fluor.

Fluorure d'arsenic.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XCIX, p. 874.

En même temps que se poursuivaient les études précédentes, je préparais le trifluorure d'arsenic qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté; je déterminais ses constantes physiques ainsi que quelques propriétés nouvelles, et j'apportais tous mes soins à étudier l'action du courant électrique sur ce composé.

Le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblait se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

J'ai dû à quatre reprises différentes interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le maniement est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques m'avaient mis

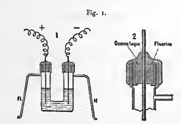
dans l'impossibilité de continuer ces expériences. Je suis arrivé cependant à électrolyser ce composé en employant le courant produit par 90 éléments Bunsen. Dans ces conditions, le courant passe d'une façon continue; l'arsenic se dépose à l'état pulvérulent au pôle négatif, et l'on voit se former sur l'électrode positive des bulles gazeuses qui montent dans le liquide, mais sont absorbées presque aussitôt. Le fluor mis en liberté est repris de suite par le trifluorure d'arsenic $AsFl^3$ qui passe à l'état de pentafluorure $AsFl^5$. Cette expérience, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor; mais elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides, et elle m'a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

Isolement du fluor.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CII, p. 1543, et t. CIII, p. 202 et 256.

Cette expérience se fait dans un tube en U en platine dont les deux extrémités sont fermées par deux bouchons à vis. Chacun de ces bouchons est formé par un cylindre de spath fluor, bien serti dans un cylindre creux de platine, dont l'extérieur porte le pas de vis. Chaque bouchon de fluorine laisse passer en son axe une tige carrée de platine iridié (à 10 pour 100 d'iridium), moins attaquable que le platine pur. Ces tiges, plongeant par leur extrémité inférieure dans le liquide, servaient d'électrodes. Enfin deux

Fig. 1.



ajutages en platine soudés à chaque branche du tube, au-dessous des bouchons, par conséquent au-dessus du niveau du liquide, permettaient aux gaz dégagés par l'action du courant de s'échapper au dehors.

Les *fig.* 1 et 2 indiquent les détails du bouchon et la forme générale de

l'appareil. Nous devons ajouter qu'à chaque expérience, après avoir vissé les bouchons, on les recouvrait d'une couche de gomme laque.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, on commence par préparer le fluorhydrate de fluorure de potassium en prenant toutes les précautions indiquées par M. Fremy ([1]). Lorsqu'on a obtenu ce sel pur, on le dessèche au bain-marie à 100°, et la capsule qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours et le vide est toujours maintenu dans les cloches à $0^m,02$ de mercure environ. Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser le sel chaque jour dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces; lorsque le fluorhydrate ne contient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé est beaucoup moins déliquescent que le fluorure.

Lorsque le fluorhydrate est bien sec, il est introduit rapidement dans un alambic en platine, que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient à une douce température pendant une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très lentement; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique formé, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant rester dans le sel. On adapte alors le récipient de platine et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur (*fig.* 2). On entoure ensuite le récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à 19°,5, très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

Pendant cette opération le tube en U en platine, desséché avec le plus grand soin, a été fixé au moyen d'un bouchon dans un vase de verre cylindrique et entouré de chlorure de méthyle (*fig.* 3). Jusqu'au moment de l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. Pour faire pénétrer l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut l'absorber par l'un des tubes latéraux dans le récipient même où il s'est condensé.

Dans quelques expériences nous avons condensé directement l'acide

(1) Fremy, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 5; 1856).

fluorhydrique dans le tube en U entouré de chlorure de méthyle; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

Lorsqu'on a fait pénétrer, à l'avance, un volume déterminé d'acide fluor-

Fig. 2.

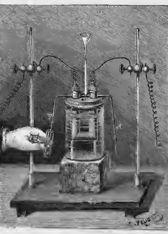


hydrique liquide dans le petit appareil en platine, refroidi par le chlorure de méthyle en ébullition tranquille, à la température de $-23°$, on fait passer dans les électrodes le courant produit par 20 éléments Bunsen, grand modèle, montés en série. Un ampère-mètre placé dans le circuit permet de se rendre compte de l'intensité du courant.

Si l'acide fluorhydrique renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de soin, soit qu'on l'ait ajoutée avec intention, il se dégage tout d'abord au pôle positif de l'ozone, qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi

décomposée, on remarque, grâce à l'ampère-mètre, que la conductibilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences nous


Fig. 3.



Appareil de M. Moissan pour isoler le fluor ([1]).

sommes arrivé à obtenir un acide anhydre tel, qu'un courant de 25 ampères était totalement arrêté.

Afin de rendre ce liquide conducteur, nous y avons alors ajouté, avant l'expérience, une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium séché et fondu. Dans ce cas, la décomposition se produit d'une façon continue et l'on obtient : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore et présentant tous les caractères de l'hydrogène ; au pôle positif, un gaz incolore d'une odeur pénétrante très désagréable, se rapprochant de celle

---

([1]) Nous devons ces figures à l'obligeance de M. Masson ; elles proviennent d'un article de M. G. Tissandier paru dans *La Nature* du 6 novembre 1886.

de l'acide hypochloreux, et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

Ce gaz est doué de propriétés très énergiques :

Le soufre s'enflamme à son contact.

Le phosphore prend feu et fournit un mélange d'oxyfluorure et de fluorures de phosphore.

L'iode s'y combine avec une flamme pâle, en perdant sa couleur. L'arsenic et l'antimoine en poudre se combinent à ce corps gazeux avec incandescence.

Le carbone semble être sans action.

Le silicium cristallisé, froid, brûle au contact de ce gaz avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles, en fournissant du fluorure de silicium qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé.

Le bore adamantin de Deville brûle également, mais avec plus de difficulté, en se transformant en fluorure de bore. La petite quantité de carbone et d'aluminium entrave la combinaison. Pour faire ces différentes expériences, il suffit de placer les corps solides dans un petit tube de verre et de les approcher de l'extrémité du tube de platine par lequel se dégage le fluor. On peut aussi répéter ces expériences en plaçant de petits fragments des corps solides à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'ouverture du tube abducteur.

Ce gaz décompose l'eau à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone; il enflamme le sulfure de carbone et, recueilli dans une capsule de platine remplie de tétrachlorure de carbone, il fournit un dégagement continu de chlore.

Le chlorure de potassium fondu est attaqué à froid, avec dégagement de chlore.

En présence du mercure, absorption complète, avec formation de protofluorure de mercure de couleur jaune clair. Le potassium et le sodium deviennent incandescents et fournissent des fluorures.

D'une façon générale, les métaux sont attaqués avec beaucoup moins d'énergie que les métalloïdes. Cela tient, pensons-nous, à ce que la petite quantité de fluorure métallique formé empêche l'attaque d'être plus profonde. Le fer et le manganèse en poudre légèrement chauffés brûlent en fournissant des étincelles.

Les corps organiques sont violemment attaqués. Un morceau de liège, placé auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonise aussitôt et s'enflamme. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole prennent feu à son contact.

En opérant dans de bonnes conditions, on peut obtenir à chaque pôle un rendement de $1^{lit},5$ à 2^{lit} de gaz par heure.

Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil en platine avec une violente détonation.

Nous nous sommes assuré par des expériences directes, faites au moyen d'ozone saturé d'acide fluorhydrique, qu'un semblable mélange ne produit aucune des réactions décrites précédemment. Il en est de même de l'acide fluorhydrique gazeux. Nous ajouterons que l'acide fluorhydrique employé ainsi que le fluorhydrate de fluorure étaient absolument exempts de chlore. Enfin, on ne peut pas objecter que le nouveau gaz produit soit un perfluorure d'hydrogène; car, en présence de fer chauffé au rouge maintenu dans un tube de platine, il est absorbé entièrement sans dégagement d'hydrogène.

Par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique rendu conducteur au moyen de fluorhydrate de fluorure de potassium, on obtient donc au pôle négatif de l'hydrogène, et au pôle positif un dégagement continu d'un corps gazeux présentant des propriétés nouvelles, doué d'affinités très énergiques : ce corps gazeux est le fluor.

L'Académie des Sciences a voté l'insertion de ce Mémoire dans le *Recueil des Savants étrangers*, conformément aux conclusions du Rapport fait, au nom de la Section de Chimie, par M. H. Debray.

12706 PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES AUGUSTINS, 55.